



TITLE:

ジアミノ - 1,3,5 - トリアジン誘導体 に関する研究(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

森本, 五良

CITATION:

森本, 五良. ジアミノ - 1,3,5 - トリアジン誘導体に関する研究. 京都大学,
1967, 理学博士

ISSUE DATE:

1967-03-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/212189>

RIGHT:

氏 名	森 本 五 良 もり もと ご ろう
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 188 号
学位授与の日付	昭 和 42 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	ジアミノ-1,3,5-トリアジン誘導体に関する研究

論文調査委員 (主 査)
教 授 大 杉 治 郎 教 授 辻 川 郁 二 教 授 加 治 有 恒

論 文 内 容 の 要 旨

ジアミノ-1,3,5-トリアジン誘導体に関する主論文は4部よりなり主として置換基の効果を紫外吸収スペクトル, 解離定数, 赤外吸収スペクトルについて論じ, またメチル置換体(アセトガナミン)についてメチロール化反応を考察している。

第1部は紫外吸収スペクトルに関するものである。6-置換-2,4-ジアミノ-1,3,5-トリアジンの置換基を $-\text{Cl}$, $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}_3$, $-\text{OC}_6\text{H}_5$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{O}^-$ と変化させたときの吸収スペクトルを $\text{pH} \geq 7$ の溶液中において測定した結果によると, $2300 \sim 2600 \text{ \AA}$ に現われる $\pi \rightarrow \pi^*$ 極大吸収が非置換体のそれよりも短波長に移動し, 波数差と Taft の共鳴因子 σ^0_k との間に直線関係の成立することを認めた。2,4-ジアミノ, 2,4,6-トリアミノ-1,3,5-トリアジンのこれらの吸収帯の変化は, Hückel MO 近似によって π -電子準位を計算した結果, 遷移エネルギーの変化と定性的に同一傾向にあることを証した。そしてこのような傾向は同じような置換基配置をとるアミノベンゼンにも認められた。この事実から, ジアミノ-1,3,5-トリアジンからトリアミノ-1,3,5-トリアジンへの短波長移動の原因は, 主として分子対称性が C_{2v} から D_{3h} に移行することに基づいていると論じている。

第2部は, 6-置換-2,4-ジアミノ-1,3,5-トリアジンの解離定数に関するもので, 6位の置換基を CH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, OCH_3 , OC_2H_5 , OC_6H_5 と変化させて, その解離定数 pK_a と Hammett 則との相関性の成立を検討している。まずジアミノ-1,3,5-トリアジンについて1位と3位の環窒素のどちらにプロトン付加がおこるかを, Hückel MO を用いて全 π -電子エネルギーを計算することにより, 3位へのプロトン付加が優位であることを示し, さらにこの物質の塩酸塩の NMR の測定からこれを実証している。この事実に基づき, 6-置換体について, 6位に対してP-位である3位にプロトン付加がおこるとしてその pK_a と Hammett の σ_p との関係を求めたが, 相関性は認められず, 特にアルコキシ置換体は大きな異常性を示している。

これに対して, 置換ピリジンについては, 環窒素からO-位に置換基をもつものはP-位置置換体にくらべ

てその pK_a が著しく異なり, Hammett の σ_m との間に相関性があり $\rho=10.85$, 相関係数 $r=0.958$ であることを明らかにしている。この原因は置換基の共鳴効果的なものよりも誘起効果的なものが支配的であるためであるとし, トリアジン誘導体の異常性は1位にプロント付加がおこるためであろうと推論している。さらにこれら pK_a と Hammett の σ_m との間に相関性を見出し, $\rho=3.83$ を得ている。この値はO-置換ピリジンの場合の約1/2.8の値になり, トリアジン環の環窒素数から考えて, ピリジンのそれより小さくなることは妥当であると考えている。

第3部は反応速度に関するもので, 6位にメチル基のはいった2,4-ジアミノ-6-メチル-1,3,5-トリアジン(アセトガナミン)のホルマリンによるメチロール化反応を検討し, まずその官能基数を求めた結果3.3なることを知った。また温度20~60°C pH=8において反応速度定数, 平衡定数を測定し, これにより活性化エネルギーおよび反応熱 ΔH を計算しそれぞれ20.4, 4.7 Kcal/moleの値を得ている。これらの値はすでによく調べられている6-アミノ置換体(メラミン)の値とほぼ同等である。反応速度定数はメラミンの値より小である。また平衡定数は各温度でメラミンのそれとほぼ等しいが濃度が高くなると差異を生ずること明らかにし分子の会合力の差が原因であると考えている。

第4部は赤外吸収に関するもので, 6-置換-2,4-ジアミノ-1,3,5-トリアジンの置換基を, $-\text{NH}_2$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_6\text{H}_5$ と変化させ, 分子型, イオン型について赤外吸収スペクトルを測定している。780および1700 cm^{-1} 付近のイオン型に特徴的な吸収はそれぞれ環の面外変角振動および側鎖インモニウム基 $\text{C}=\text{N}^+$ 伸縮振動によると帰属される。イオン型の環の面外変角振動は分子型の場合より低波数に位置する。この理由はイオン型における環の結合次数が分子型より低下するためと考えている。 $\text{C}=\text{N}^+$ 伸縮振動の吸収については, その波数と Hammett の定数 σ_p との間に相関が見られたが, 側鎖 CN の結合次数から予想される傾向とは一致しない。この相違は主として環窒素に付加したプロトンと陰イオン間の水素結合の寄与によるものであると推論している。

参考論文は4編あり, 3編は主として重合過程に関する分光学的ならびに速度論的研究に関するものであるが, 他の1編は主論文をドイツ語で物理化学的にまとめたものである。

論文審査の結果の要旨

有機化合物の置換基効果は実験的にも理論的にも興味ある問題であるが本論文で扱っているヘテロ環状化合物についての知見は比較的少ない。この点を本論文は主として扱っているが, その他の事項を含めて主論文4部となっている。

対象となっている物質は, 2,4-ジアミノ-1,3,5-トリアジンの誘導体でこの物質の種々な物理化学的性質を測定して, それぞれに関する知見を主として置換基効果という立場でまとめている。

第1部は紫外吸収スペクトルに関するもので, 2,4-ジアミノ1,3,5-トリアジンの6位置換体の紫外吸収がそれぞれ2300~2600Åに極大吸収を有し, いずれも非置換体よりも短波長側にあることを見出し, この置換基による吸収極大の移動すなわち波数差 $\Delta\nu$ と共鳴効果としての Taft の置換基数 σ_R とに直線関係があり σ_R の増大と共に短波長側に移動することを見出した。この興味ある事実の裏付けとして, Hückel の分子軌道法近似を用いて, Mono, di, tri アミノ置換体の π 電子エネルギー準位を計算し, 最

高被占準位と最低の空準位のエネルギー差 ΔE を求めることによって合理的に理解し得るという重要なことを明らかにしている。

第2部では解離定数について論じている。すなわち 2,4-ジアミノ-1,3,5-トリアジンおよびその 6-置換体は弱塩基性を示すが、プロトン付加が1位でおこるか、3位でおこるかを調べている。この物質の非置換体について1位および3位にプロトンが付加した場合の π 電子エネルギーを Hückel の MO 近似を用いて計算した結果により3位付加が優位であることを知り、これを実証するためにこの化合物の塩酸塩ならびに重水素置換体の NMR の測定を行って、この点を明らかにしている。6-置換体についても3位付加が優位であるとして解離定数 pK_a と Hammett のパラ位の置換定数 σ_P との間には関連がなく、特にアルコキシ置換体については異常性が認められ、置換基効果についての意味深い知見を得ている。

第3部は6位にメチル基の置換したアセトガナミンとホルムアルデヒドとのメチロール化反応の速度論的および平衡の研究である。まずアセトガナミンの反応にあずかる官能基数 α を決定し、 $\alpha=3.3$ の値を得て他の類似反応と比較し、これに基づいて反応速度定数、平衡定数を求め、それぞれの温度係数としての活性化エネルギー、反応熱の値を決定し、比較検討して意義が大きい。

第4部では、この化合物の赤外吸収について論じている。この化合物は酸と結合して塩となるが、この塩の赤外吸収スペクトルの特徴的な極大に対する置換基効果を主として研究している。780 cm^{-1} の吸収は環の面外変角振動で 1700 cm^{-1} の吸収は側鎖インモニウム基 $\text{C}=\text{N}^+$ の伸縮振動であるとしている。前者はあまり置換基の影響を受けないが、後者は置換基によって吸収波数は変化し、 $-\text{NH}_2>-\text{OC}_2\text{H}_5=-\text{OCH}_3>-\text{CH}_3>-\text{H}=-\text{C}_6\text{H}_5$ の順になることを見出し、Hammett の P-位の定数 σ_P と直線関係があることを確かめている。測定は固体で行っているため予想される結合次数の変化以外の他の因子による影響が大きいと考えられる。おそらく分子間水素結合が大きな因子であろうと推論している。そして $\text{C}=\text{N}^+$ 伸縮振動と Hammett の σ_P との相関性は置換基の共鳴効果と誘起効果がともに作用しているためであるという意味ある結論を下している。

参考論文4編のうち3編は重合反応に関するもので種々な条件における重合過程を分光学的及び速度論的に詳細に追究したもので、他の1編は主論文4部を物理化学的立場よりまとめてドイツ語で発表予定のものである。

以上のように申請者森本五良の学位申請論文は、2,4-ジアミノ-1,3,5-トリアジン誘導体の種々な物理化学的性状に関して実験的ならびに理論的に研究を行って有意義な知見を得たもので、物理化学のこの研究分野の進歩に寄与するところが大きい。よって本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。